

C—H-ACIDITÄT—VII†

EXPERIMENTELLE UND QUANTENCHEMISCHE STUDIEN ZUR KINETISCHEN C—H-ACIDITÄT DER METHYL-AZA-ACENE

C. WEISS,* F. HÖPPNER, S. BECKER und W. BLASCHKE
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 30 October 1972; Received in the UK for publication 24 April 1973)

Zusammenfassung—Die H—D-Austauschgeschwindigkeiten der α -Wasserstoffatome von 14 Methylaza-acenen wurden in Pyrrolidin-[D] gemessen. Die experimentelle C—H-Aciditätssequenz stimmt mit den HMO-, PPP- und Variable- β,γ -PPP-Lokalisierungsenergien nicht überein. Für das Versagen der π -Näherungsmethoden ist vermutlich der Feldeffekt der Stickstoffatome bzw. ihrer einsamen Elektronenpaare verantwortlich. Es werden einige einfache Modellansätze erprobt, um diesen Effekt auch im Rahmen der σ - π -Separation zu berücksichtigen.

Abstract—Hydrogen deuterium exchange rates of the α -hydrogen atoms of 14 methylazines measured in pyrrolidine-D are reported. The experimental C—H-acidity order does not correlate with HMO, PPP or Variable β,γ PPP localization energies. The deficiency of β electron methods is presumably due to the field effect of nitrogen atoms and their lone pairs. Some simple models are proposed in order to treat this effect in terms of σ - π separation.

Die Situation auf dem Gebiet der quantenchemischen Reaktivitätsberechnung von pyridinartigen Heteroaromaten ist zur Zeit wenig befriedigend.¹ Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen wird offensichtlich von Faktoren beeinflusst, die im Rahmen der bisher vorzugsweise angewandten Varianten der semiempirischen quantenchemischen Näherungsverfahren nicht oder nur sehr unvollkommen erfasst werden.^{2,3} Um die Bedeutung und den Wirkungsmechanismus dieser Effekte besser übersehen zu können, sind quantitative Reaktivitätsmessungen an grösseren Serien von Heteroaromaten und ein systematischer Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen von MO-Berechnungen von Interesse. Geeignete Modellverbindungen für derartige Studien sollten die Azanaphthaline darstellen. Die relativen Reaktivitäten dieser Heterocyclen unterscheiden sich deutlich voneinander⁴ und werden, da die Ausdehnung des π -Elektronensystems in allen Verbindungen gleich ist, ausschliesslich von der Anzahl und der Lage der Stickstoffatome bestimmt.

Nachdem wir in den vorangegangenen Arbeiten^{5,6} die C—H-Aciditäten von Arylmethanen durch basenkatalysierten Wasserstoff-Isotopenaustausch gemessen und quantenchemischen

Daten gegenübergestellt haben, sollen in dieser Arbeit die auf die gleiche Weise ermittelten Säurestärken der Azanaphthylmethane 1–11 sowie der Picoline 12 und 13 vorgestellt und diskutiert werden.‡

MESSMETHODE UND ERGEBNISSE

Die H—D-Austauschgeschwindigkeiten wurden wie im Falle der Arylmethane⁵ mit Pyrrolidin-[D] als Katalysatorbase und Lösungsmittel (Molverhältnis Pyrrolidin-[D]/Aza-arylmethan gleich 40:1) bei Reaktionstemperaturen zwischen 35° und 200° bestimmt. Da Kontrollversuche an den methylfreien Grundkörpern ergeben hatten, dass die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome mindestens 10 mal langsamer substituiert werden als die interessierenden α -H-Atome (vergl. hierzu auch die Arbeit⁹), konnten aus den nach verschiedenen Reaktionszeiten gemessenen Brutto-Deuteriumkonzentrationen der Azaarylmethane die spezifischen Austausch-Geschwindigkeitskonstanten k der α -H-Atome direkt berechnet werden.¹³ Die k -Werte sowie die aus deren Temperaturabhängigkeit erhaltenen Aktivierungsenthalpien und -entropien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Erwartungsgemäss unterscheiden sich die Aktivierungsparameter nicht wesentlich von den beim basenkatalysierten H—D-Austausch der benzoiden und nichtbenzoiden Arylmethane gefundenen Werten,⁵ sie stehen mit einem analogen Carbanionmechanismus in Einklang.¹⁴ Um die Messergebnisse besser mit den Resultaten in der Reihe der Arylmethane⁵ und mit Literaturdaten^{7,8} vergleichen zu können, wurden die bei 200°

†6. Mitteilung; Literaturzitat 18.

‡Die Wasserstoff-Austauschgeschwindigkeiten einiger dieser Verbindungen wurden bereits in C₂H₅O⁻/C₂H₅OH bzw. in ND₃ gemessen (vergl. z. B. Literaturzitate 7-12). Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit quantenchemischer Näherungsverfahren sind die Reaktionsserien jedoch zu klein.

gemessenen bzw. auf diese Temperatur extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der in⁵ gefundenen Brönsted-Beziehung (1) in pK_S -Werte umgerechnet.

$$pK_S = 23.29 - 1.52 \lg k_{200} \quad (1)$$

Die Methyl-aza-acene 6, 10 und 11 erwiesen sich jedoch als derart acid, dass ihre Austauschgeschwindigkeitskonstanten nur bei 35° mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Um pK_S -Werte auch für diese Verbindungen zu erhalten, wurden die Geschwindigkeitskonstanten

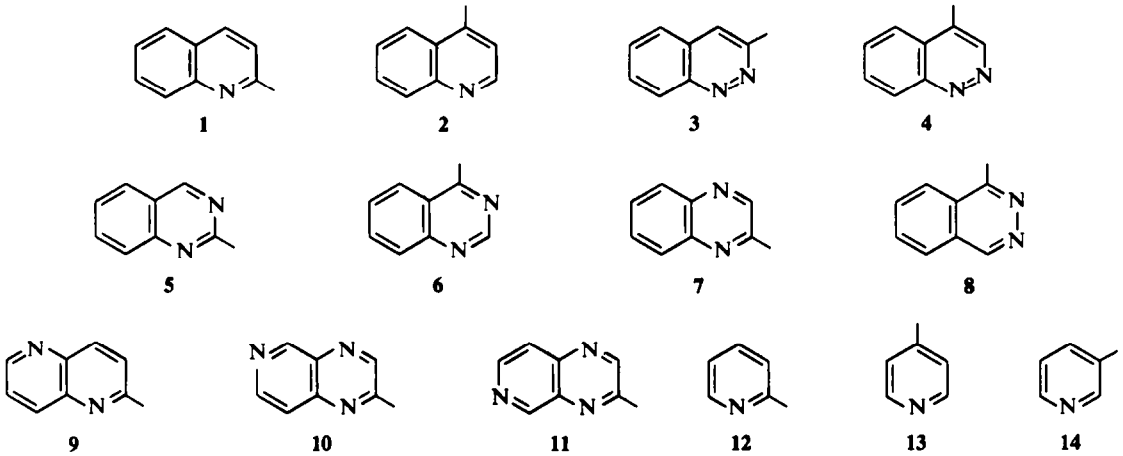


Tabelle 1. Die Versuchsergebnisse

Verbindung	Reaktions- temperatur [°C]	$k[\text{sec}^{-1}]$	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol. Grad]	pK_S	pK_S^\S	pK_S^*	σ^-
1	100	7.2×10^{-7}	13.6	-51	29.5	29.5	26.9	1.21
	200	4.5×10^{-5}						
2	100	7.6×10^{-7}	13.6	-51	29.4	29.7	26.4	1.21
	200	4.8×10^{-5}						
3	200	7.2×10^{-2}	—	—	30.6	—	—	1.14
	4	50	1.2×10^{-4}	11.0	-43	25.3	—	—
100	1.3×10^{-3}							
200	$3.6 \times 10^{-2\dagger}$							
5	50	2.0×10^{-6}	12.3	-47	27.4	—	—	1.59
	100	2.8×10^{-5}						
	200	$1.2 \times 10^{-3\dagger}$						
6	35	2.4×10^{-3}	—	—	23.3	—	—	2.38
	7	50	1.0×10^{-5}	11.6	-46	26.6	—	22.7
100	1.3×10^{-4}							
200	$4.5 \times 10^{-3\dagger}$							
8	50	1.6×10^{-6}	12.8	-46	27.4	—	—	1.57
	100	2.5×10^{-5}						
	200	$1.2 \times 10^{-3\dagger}$						
9	100	5.9×10^{-6}	12.7	-49	28.4	—	—	1.49
	200	2.7×10^{-4}						
10	35	6.4×10^{-3}	—	—	22.8	—	—	2.20
11	35	2.1×10^{-4}	—	—	24.5	—	—	1.91
12	200	3.7×10^{-6}	—	—	31.0	30.5	31.3	0.95
13	200	1.7×10^{-6}	—	—	31.5	31.2	28.2	1.12
14	—	—	—	—	—	—	35.6	0.56

*Gemessen in $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$ (1-Methylnaphthalin: 37.7, 2-Methylnaphthalin: 37.8, Toluol: 38.8).⁷

†Extrapolier aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten.

§Gemessen in ND_3 .⁸

aller Aza-arylmethane mit bekannter Aktivierungsenthalpie ebenfalls auf 35° umgerechnet und durch Ausgleichsrechnung die für diese Temperatur gültige Brönsted-Beziehung (2) ermittelt.

$$pK_S = 20.19 - 1.18 \lg k_{35} \text{ (Korr.-Koeff. } 0.996) \quad (2)$$

Tabelle 1 zeigt, dass die in dieser Arbeit erhaltenen pK_S -Werte nur grob qualitativ mit den von Sazepina und Tupyzin⁷ in $C_2H_5O^-/C_2H_5OH$ gemessenen Werten übereinstimmen. Wir führen die Differenzen auf die spezifische Solvation durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxylgruppe des Alkohols und den Stickstoffatomen der Aza-arylmethane bzw. der Carbanionen zurück.¹⁵

DISKUSSION

Vergleich mit der Reaktivität der heterocyclischen Grundkörper. Die Aciditätssequenz in Tabelle 1 gestattet bei genauerem Studium einige Verallgemeinerungen:

1. Die C—H-Acidität der Methyl-aza-acene wird erwartungsgemäss nicht nur von der Zahl sondern in gleichem Masse auch von der relativen Lage der Heteroatome zur Methylgruppe bestimmt. So ist ein Vertreter der Diazanaphthaline—das 3-Methylcinnolin 3—deutlich weniger sauer als Chinaldin 1 oder Lepidin 2, während andererseits die Acidität des 4-Methylchinazolins 6 die des Triazanaphthylmethans 11 übertrifft.

2. Die Methylgruppen werden besonders stark durch Stickstoffatome in *o*- oder *p*-Stellung aktiviert—im Durchschnitt um etwa 7 pK_S -Einheiten. Als Beispiele hierfür können die Aciditätsunterschiede zwischen Chinaldin 1 und 2-Methylnaphthalin ($pK_S = 38.2^5$), Lepidin 2 und 2-Methylnaphthalin ($pK_S = 36.1^3$) oder auch zwischen 4-Methylchinazolin 6 und Lepidin 2 gelten. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet jedoch die 2-Aza-3-methyl-Konstellation, hier beträgt die Aciditätszunahme maximal 2 pK_S -Einheiten. Darauf ist z. B. die geringe Säurestärke des 2-Methylchinazolins 5 und des 3-Methylcinnolins 3 zurückzuführen.

3. Azasubstitution in *m*-Stellung führt zu einer um die Hälfte kleineren Aktivierung als in *o*- oder *p*-Stellung. Beispiele hierfür sind der Einfluss des zweiten N-Atoms im 2-Methylchinoxalin 7 oder im 4-Methylcinnolin 4.

4. Stickstoffatome in 5- oder 7-Stellung setzen die Acidität der Methylgruppe in 2-Stellung kaum herauf, dagegen übt Azasubstitution in 6-Stellung etwa die gleiche Wirkung aus wie in *m*-Position.

Ein Vergleich dieser Befunde mit Literaturangaben über die Geschwindigkeit nukleophiler Substitutionsreaktionen der entsprechenden Halogenazine⁴ ergibt deutliche Parallelen. Offensichtlich wird die C—H-Acidität der Methyl-aza-acene von den Stickstoffatomen auf ganz ähnliche Weise beeinflusst wie die Reaktionsbereitschaft der

Grundkörper gegenüber nukleophilen Angriffen. Als Masszahlen für die Geschwindigkeit nukleophiler aromatischer Substitutionsreaktionen können die sogenannten nukleophilen Substituentenkonstanten σ^- verwendet werden.¹⁶ Wir haben diese σ^- -Konstanten für die Grundkörper der von uns untersuchten Methyl-aza-acene aus den in¹ zusammengefassten kinetischen Daten unter der Voraussetzung, dass sich die Effekte mehrerer Heteroatome additiv verhalten,¹⁷ mit *p*-Nitrobenzol ($\sigma^- = 1.24^{16}$) und Benzol ($\sigma^- = 0.00$) als Eichwerten berechnet und diese den pK_S -Werten gegenübergestellt. Abb. 1 zeigt, dass die C—H-Acidität der Aza-arylmethane sehr genau der Hammett-Gleichung (3) gehorcht (Korr.-Koeff. 0.984).

$$pK_S = 39.5 - 7.7 \sigma^- \quad (3)$$

In der Nähe der gemeinsamen Ausgleichsgeraden liegen auch die Wertepaare für die substituierten Toluole¹⁸ und 2-Methylnaphthalin.^{5,16} Extrapolation auf $\sigma^- = 0$ liefert für Toluol $pK_S = 39.5$, einen Wert, der sich nur wenig von dem früher¹⁸ gefundenen ($pK_S = 40.7$) unterscheidet.

Vergleich mit MO-Daten. Als quantenchemisches Mass für die Acidität von Arylmethanen lässt sich im Rahmen der π -Näherung die Lokalisierungsenergie ΔE_π (4) ableiten.^{6,19-21}

$$\Delta E_\pi = E_\pi(\text{ArCH}_2) - E_\pi(\text{ArH}) \quad (4)$$

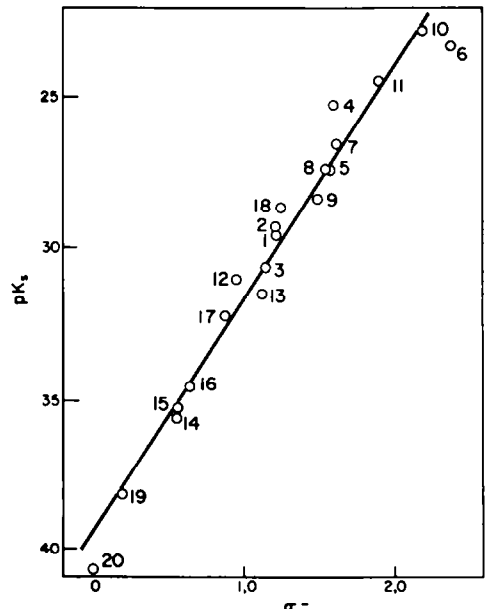


Abb 1. Die Hammett-Beziehung zwischen den pK_S -Werten und den nukleophilen Substituentenkonstanten (1–14: siehe Tabelle 1, 15: *m*-Cyano-, 16: *p*-Carbomethoxy-, 17: *p*-Cyano-, 18: *p*-Nitrotoluol, 19: 2-Methylnaphthalin, 20: Toluol).

Die nach verschiedenen π -Näherungsmethoden berechneten Lokalisierungsenergien der Aza-arylmethane sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

HMO-Rechnungen.²¹ Die mit $\alpha_N = \alpha + 0.5 \beta$ und $\beta_{CN} = \beta_{NN} = \beta^{21}$ berechneten HMO-Lokalisierungsenergien stimmen, wie der Korrelationskoeffizient zeigt, nur schlecht mit den experimentellen pK_S -Werten überein. Dieses Resultat entspricht den Erwartungen, da die HMO-Methode bereits bei der Interpretation der C—H-Acidität der Methylacene versagt²⁰ und bei der Einführung von Heteroatomen zusätzliche Unsicherheiten auftreten.²¹

Tabelle 2. Die nach verschiedenen Verfahren berechneten Lokalisierungsenergien der Methyl-aza-acene bezogen auf Toluol (ΔE_r (Toluol) = 0.000)

Verbindung	A [β]	B [eV]	C [eV]	D [eV]
1	0.144	0.568	0.737	1.178
2	0.191	0.872	0.887	1.142
3	0.055	0.317	0.507	1.235
4	0.210	1.193	1.160	1.702
5	0.169	0.528	0.781	1.663
6	0.232	1.115	1.234	1.930
7	0.164	0.705	0.849	1.580
8	0.189	0.670	0.645	1.373
9	0.147	0.635	0.775	1.407
10	0.196	0.897	1.108	2.003
11	0.168	0.794	0.925	1.829
12	0.079	0.184	0.369	0.810
13	0.075	0.295	0.469	0.724
14	0.001	0.068	0.048	0.335
Korrelationskoeffizient				
a	0.880	0.860	0.932	0.972
b	—	0.626	0.828	0.981
c	—	—	0.766	0.971

A: $\Delta E_{\pi}^{\text{HMO}}$.

B: $\Delta E_{\pi}^{\text{PPP}}$.

C: $\Delta E_{\pi}^{\text{V}\beta\gamma\text{-SCF}} + \Delta E_{\sigma}$.

D: $\Delta E_{\pi}^{\text{V}\beta\gamma\text{-SCF}} + \Delta E_{\sigma} + \sum_1 F/R_1$.

a: Korrelation mit den pK_S -Werten der Tabelle 1.

b: Korrelationsrechnung unter Einschluss der entsprechenden Daten für die Methylacene^{5,6}.

c: Korrelationsrechnung unter Einschluss der Daten für die Methylacene und Methylazulene^{5,6}.

PPP-Rechnungen.^{22,23} Die Elemente der F-Matrix wurden mit folgenden Integralwerten berechnet: $W_C = -11.16 \text{ eV}$,²⁴ $W_N = -14.12 \text{ eV}$,²⁴ $\gamma_{CC} = 11.13 \text{ eV}$,²⁴ $\gamma_{NN} = 12.34 \text{ eV}$,²⁴ $\beta_{CC} = -2.388 \text{ eV}$,²² $\beta_{CN} = -2.74 \text{ eV}$ ²⁵ und $\beta_{NN} = -2.35 \text{ eV}$.²⁵ Die Zweizentrenintegrale γ_{rs} wurden ausgehend von idealen Geometrien (alle Bindungslängen gleich 1.4 Å, alle Bindungswinkel gleich 120°) mit Hilfe der Formel von Nishimoto und Mataga²⁶ erhalten.

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die PPP-Lokalisierungsenergien mit den experimentellen Daten sogar noch schlechter übereinstimmen als die entsprechenden HMO-Werte. Werden auch die Wertepaare für die Methylacene^{5,6} in die Korrelation einbezogen, ergeben sich noch weit grössere Abweichungen. Die Inspektion der in den Tabellen 1 und 2 sowie in der Arbeit⁶ angegebenen Daten zeigt, dass die C—H-Aciditäten der Aza-arylmethane ohne Ausnahme höher sind, als nach den PPP-Lokalisierungsenergien zu erwarten wäre. Aus den gleichen Gründen wie im Falle der Methylazulene⁶ ist es wenig wahrscheinlich, dass die Vernachlässigung der Solvatationsenergien oder eine Änderung des Reaktionsmechanismus für die beobachteten Diskrepanzen verantwortlich ist. Dagegen erscheint es denkbar, dass auch hier die Annahme idealer Geometrien und die Verwendung für Anregungszustände optimierter Resonanzintegrale β_{rs} zur Berechnung der Lokalisierungsenergien nicht berechtigt ist.

Variable- β , γ -PPP-Rechnungen. Die automatische Korrektur der zunächst als gleich angenommenen Bindungslängen und der von ihnen abhängigen Nachbar-Zweizentrenintegrale β_{rs} und γ_{rs} mit Hilfe einer Variable- β , γ -SCF-Methode hatte in der Reihe der Methylazulene zu einer im Vergleich zum Standard-PPP-Verfahren deutlich verbesserten Übereinstimmung zwischen den pK_S -Werten und den Lokalisierungsenergien geführt.⁶ Nach diesem Verfahren werden ausgehend von idealen Geometrien nach jedem Schritt der SCF-Iterationsprozedur mit Hilfe der Exponentialbeziehung (5) aus den π -Bindungsordnungen p_{rs} die Resonanzintegrale β_{rs} sowie über eine empirische Bindungsordnungs-Bindungslängenbeziehung (6)²⁴ die Bindungslängen R_{rs} und aus ihnen nach Nishimoto und Mataga²⁶ die Nachbar-Elektronenwechselwirkungsintegrale neu berechnet.⁶

$$\beta_{rs} = \beta_0 e^{b'(p_{rs}-0.0667)} \quad (5)$$

$$R_{rs} = R' - B p_{rs} \quad (6)$$

Um dieses Verfahren auch auf Aza-arylmethane anwenden zu können, ist die Kenntnis der in (5) und (6) auftretenden Konstanten für C—N- und N—N-Bindungen erforderlich. Für R' und B wurden in dieser Arbeit die von Dewar²⁴ angegebenen Werte verwendet. β_0 und b' wurden systematisch so lange variiert, bis die Differenz zwischen den berechneten und experimentellen Atomisierungswärmen einiger ausgewählter Azaacene möglichst klein war (σ -Kompressionsenergien K' nach Formel (7) mit Gleichgewichtsenergien E^0 und Morsekonstanten a ebenfalls nach Dewar²⁴). Dabei zeigte sich, dass der für Kohlenwasserstoffe optimierte Parameter $b' = 0.489$ ohne grossen Fehler auch für C—N- und N—N-Bindungen

beibehalten werden kann.*

$$-K' = E^{\circ} (1 - \exp [a(R' - R_{rs})])^2 \quad (7)$$

Eine Zusammenstellung aller verwendeten Parameter zeigt Tabelle 3, die mit ihnen erhaltenen Atomisierungswärmen Tabelle 4.

Die mit Hilfe dieser Variable-Integral-PPP-Methode berechneten und nach (7) um die σ -Kompressionsenergien korrigierten Lokalisierungsenergien der Methyl-aza-acene (Spalte C in Tabelle 2) stimmen mit den experimentellen pK_s -Werten deutlich besser überein, als die Standard-PPP-Lokalisierungsenergien. Allerdings führt die Einbeziehung der benzoiden und besonders der nichtbenzoiden Methylaromaten wieder zu einer signifikanten Verschlechterung der Korrelation. Auch hier sind, wie Abb 2 zeigt, die Lokalisierungsenergien der Aza-arylmethane allgemein niedriger als die der Arylmethane gleicher Säurestärke. Offensichtlich sind also die obendiskutierten Ursachen nicht allein für das Versagen der PPP-Methode verantwortlich.

In diesem Zusammenhang ist der Befund aufschlussreich, dass auch durch verschiedene semiempirische Allvalenz- bzw. Allelektronenverfahren (EHT, NEMO/1, CNDO/2, INDO und MINDO/1) die Aciditätsabstufung der isomeren Picoline 12–14 und des Toluols nicht richtig wiedergegeben wird.² Wir hatten daraus gefolgert, dass die Säurestärke der Picoline von der Existenz des in diesen Näherungsverfahren nicht adäquat erfassten einsamen Elektronenpaars am Stickstoff entscheidend mitbeeinflusst wird. Eine quantenchemisch korrekte Berücksichtigung sollte der dem Feldeffekt der klassischen organischen Chemie entsprechende Lone-pair-Einfluss durch eine Allvalenzelektronenmethode erfahren, in der die kugelsymmetrische Approximation der p -Orbitale bei der Berechnung der Zweielektronenintegrale aufgehoben ist.^{20,27,28†} Da solche Rechnungen für Serien grösserer Moleküle recht aufwendig sind, wird in dieser Arbeit

Tabelle 4. Die Atomisierungswärmen einiger Aza-acene in eV

Verbindung	$\Delta H_{A(\text{theor.})}$	$\Delta H_{A(\text{theor.})}^{24}$	$\Delta H_{A(\text{exp.})}^{24}$
Pyridin	51.79	51.87	51.79
Pyridazin	45.59	45.74	45.59
Pyrimidin	46.46	46.86	46.99
Pyrazin	46.33	46.27	46.44
Chinolin	85.28	85.32	85.18
Chinoxalin	79.82	79.74	—
Chinazolin	79.95	80.31	—
Cinnolin	78.91	79.17	—
Phtalazin	79.22	79.22	—
1,5-Naphtyridin	79.91	79.99	—

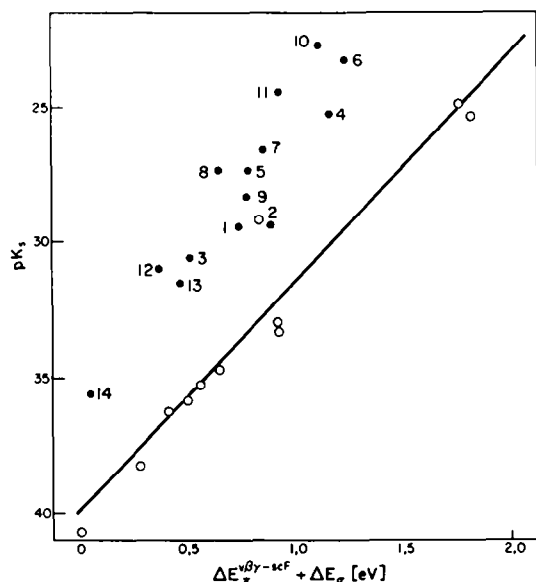


Abb 2. Die C—H-Acidität als Funktion der Variable- β,γ -SCF-Lokalisierungsenergien (O O O: Methylaromaten,⁶ ● ● ●: Methylazine).

zunächst versucht, den Feldeffekt der Stickstoffatome durch einfachere Modellvorstellungen im Rahmen der π -Näherung zu simulieren.

Modellrechnungen zum Feldeffekt der Stickstoffatome. Von Dewar und Grisdale³³ war vorgeschlagen worden, den durch die Hammett-Konstante σ charakterisierten Gesamteinfluss eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer beliebigen aromatischen Verbindung in einen

*Das beschriebene Variable- β,γ -SCF-Verfahren wurde von uns auf der Grundlage des Programms von Bloor und Gilson (QCPE Nr. 71.2) in FORTRAN 63 für die CDC 1604 programmiert. Der Rechenzeitaufwand ist nicht wesentlich höher als für PPP-Rechnungen nach QCPE Nr. 71.2.

†Tatsächlich folgen die pK_s -Werte des Toluols und der drei Picoline streng den NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)^{29–31} – Energiedifferenzen zwischen den C—H-Säuren und den entsprechenden Carbanionen.³²

Tabelle 3. Die Parameter der Beziehungen (5), (6) und (7)

Bindung	$R'[\text{Å}]^{24}$	$B[\text{Å}]^{24}$	$E^{\circ}[\text{eV}]^{24}$	$a[\text{Å}^{-1}]^{24}$	$\beta_0[\text{eV}]$	b'
C—C	1.512	0.174	3.9409	2.0022	-2.184	0.489
C—N	1.448	0.178	3.3463	1.9209	-2.2156	0.489
N—N	1.417	0.177	2.3017	2.5290	-2.175	0.489

Konjugationsanteil und einen durch elektrostatische Wechselwirkungen verursachten Feldanteil aufzuteilen (F,M-Modell). Der Konjugationsanteil sollte dabei dem durch einfache quantenchemische (z.B. HMO-) Rechnungen zugänglichen Reaktivitätsindex q des mit einem fiktiven Substituenten (der CH_2 -Gruppe) substituierten Aromaten direkt proportional, der Feldeffekt dem Abstand zwischen Reaktionszentrum und Substituenten umgekehrt proportional sein (Gleichung (8)).

$$\sigma = Mq + F/R \quad (8)$$

Die empirischen Proportionalitätskonstanten M und F können für jeden Substituenten an Hand der σ -, q - und R -Werte des meta und parasubstituierten Benzols justiert werden.*

Eine ähnliche Korrektur sollte auch für den Feldeffekt der Stickstoffatome auf die Acidität der Aza-arylmethane möglich sein. Wie sich durch Ausgleichsrechnung zeigen lässt, besteht zwischen den pK_s -Werten⁵ und den unter Berücksichtigung der σ -Kompressionsenergien berechneten Variable- β, γ -SCF-Lokalisierungsenergien⁶ der Arylmethane die Beziehung (Gleichung der Regressionsgeraden in Abb 2):

$$\text{pK}_s = 40.03 - 8.517 (\Delta E_{\pi}^{\text{V}\beta\gamma\text{-SCF}} + \Delta E_{\sigma}) \quad (9)$$

Die Annahme eines elektrostatischen Feldeffektes der Stickstoffatome analog (8) führt zu der Erweiterung

$$\text{pK}_s = 40.03 - 8.517 (\Delta E_{\pi}^{\text{V}\beta\gamma\text{-SCF}} + \Delta E_{\sigma} + \sum_i F/R_i) \quad (10)$$

wobei R_i der Abstand zwischen dem N-Atom i und dem C-Atom der Methylgruppe ist und über alle Stickstoffatome summiert wird. Die Konstante F wurde in dieser Arbeit so gewählt, dass die Summe der Quadrate der Abweichungen von der Kohlenwasserstoff-Geraden (9) für die Aza-arylmethane möglichst klein wird ($F = 1.09$, wenn R_i in Å gemessen und von idealen Geometrien ausgegangen wird). Aus Tabelle 2, Spalte D, geht hervor, dass der Korrekturterm $\sum_i F/R_i$ die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Daten sowohl innerhalb der Reihe der Methyl-aza-acene als auch besonders bei Einschluss der Methylaromaten signifikant verbessert.

*In jüngerer Zeit wurde das ursprüngliche F,M-Konzept von Dewar, Golden und Harris³⁴ erweitert, um auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den durch den mesomeren Effekte des Substituenten verursachten Ladungen im aromatischen System und dem Reaktionszentrum zu berücksichtigen. Dieser "sekundär. Resonanzeffekt"³⁵ sollte jedoch in den SCF-Lokalisierungsenergien zumindest teilweise erfasst sein.

Wie Abb 3 zeigt, liegen die Messwerte der Methyl-aza-acene nunmehr recht genau auf der ursprünglich nur für die Kohlenwasserstoffe ermittelten Regressionsgeraden. Dieses Resultat bestätigt die Annahme, dass das Versagen der π -Elektronen-näherung bei der Interpretation der Reaktivität pyridinartiger Heterocyclen zu einem grossen Teil auf die Vernachlässigung des Feldeffektes der Stickstoffatome zurückzuführen ist.

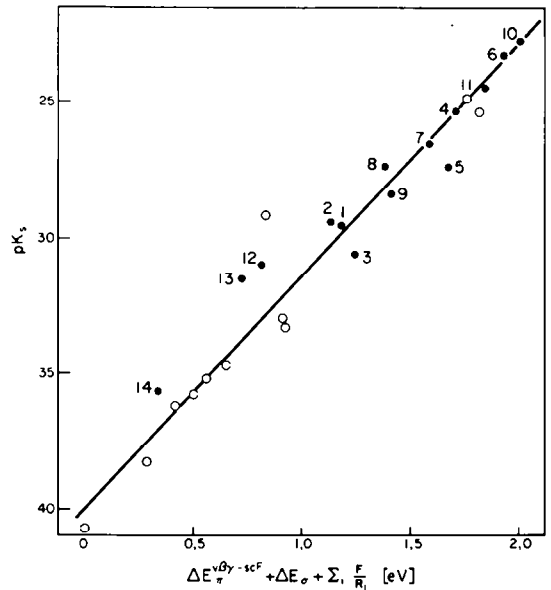


Abb 3. Die C—H-Acidität als Funktion der nach dem Dewar-Grisdale-Modell korrigierten Variable- β, γ -SCF-Lokalisierungsenergien.

Neben dem Ansatz (10) wurden auch Korrekturen der Form F/R_i^2 , $F \cos \theta/R_i$ und $F \cos \theta/R_i^2$ erprobt (θ -Winkel zwischen der Achse des atomaren Dipols und der Linie, die das Dipolzentrum und den Reaktionsort verbindet, R_i —Abstand zwischen Reaktionsort und Heteroatom bzw. Dipolzentrum). In Einklang mit den Untersuchungen von Dewar und Grisdale³³ führten alle diese Ansätze jedoch zu schlechteren Ergebnissen als das F/R -Modell.

EXPERIMENTELLES

Die Methyl-aza-acene 3–11 wurden nach Literaturvorschriften präpariert,^{36–44} die übrigen Verbindungen sind handelsüblich. Vor den H—D-Austauschversuchen wurden alle Substanzen an Al_2O_3 chromatographiert und mehrfach bis zum Erreichen der in der Literatur angegebenen Stoffkonstanten (n_D^{20} , Fp. oder Sp.) im Vakuum sublimiert bzw. destilliert. Zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeiten wurde je 1 mMol des Methyl-aza-acens mit 40 mMol Pyrrolidin-[D]⁴⁵ in Bombenrohre eingeschmolzen und im vorgeheizten Al-Block oder Wasserbad auf die vorgeschene Temperatur gebracht ($\pm 2^\circ\text{C}$). Nach der Umsetzung wurde mit festem CO_2

abgeschreckt und der Rohrinhalt in ein Kölbchen überführt. Das Pyrrolidin wurde im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende deuterierte Methyl-aza-acen (50–80%) auf die beschriebene Weise gereinigt. Die Deuteriumanalysen erfolgten nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode.⁵

Danksagung—Frau A. Sonntag möchten wir für stets zuverlässige experimentelle Mitarbeit herzlich danken.

LITERATUR

- ¹R. Zahradnik und J. Koutecký, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Vol. 5, S. 69. Academic Press, New York und London (1965)
- ²P. Birner, H.-J. Köhler und C. Weiss, *Z. Chem.* **11**, 117 (1971)
- ³O. Chalvet, R. Daudel und F. Peradejordi, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg. P. O. Löwdin und B. Pullman), S. 475, Academic Press, New York und London (1964)
- ⁴R. G. Shepherd und J. L. Fedrich, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Vol. 4, S. 145, Academic Press, New York und London (1965)
- ⁵C. Weiss, *Tetrahedron* **28**, 2599 (1972)
- ⁶C. Weiss, *Ibid.* **28**, 2607 (1972)
- ⁷N. N. Sazepina, A. W. Kirowa und I. F. Tupyzin, *Organic Reactivity* **5**, 70 (1968); *C.A.* **69**, 76469e (1968)
- ⁸N. N. Sazepina, I. F. Tupyzin, A. W. Kirowa und A. I. Beljaschowa, *Ibid.* **6**, 257 (1969); *C.A.* **71**, 101158d (1969)
- ⁹I. F. Tupyzin, N. N. Sazepina und A. W. Kirowa, *Isotopenpraxis* **3**, 136 (1967); *C.A.* **71**, 21351w (1969)
- ¹⁰N. N. Sazepina und I. F. Tupyzin, *Ibid.* **3**, 104 (1967); *C.A.* **70**, 118577s (1969)
- ¹¹N. N. Sazepina, I. F. Tupyzin und L. S. Efros, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 4065, 4072 (1964); *C.A.* **62**, 8961b,d (1965)
- ¹²W. N. White und D. Lazdins, *J. Org. Chem.* **34**, 2756 (1969)
- ¹³S. S. Roginski, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1962)
- ¹⁴A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964)
- ¹⁵A. I. Schatenstein und I. O. Schapiro, *Uspekhi Khimii* **37**, 1946 (1968); *C.A.* **70**, 31980u (1969)
- ¹⁶J. A. Schdanow und W. I. Minkin, *Korrelationsanalyse in der organischen Chemie* (in russischer Sprache), Verlag der Universität Rostow/Don, Rostow (1966)
- ¹⁷K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1971)
- ¹⁸C. Weiss, *Z. Chem.* **12**, 193 (1972)
- ¹⁹M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4414 (1965)
- ²⁰A. Streitwieser Jr., P. C. Mowery, R. G. Jesaitis, J. R. Wright, P. H. Owens und D. M. E. Reuben, *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry*, II, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1970)
- ²¹A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York (1961)
- ²²R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)
- ²³J. A. Pople, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1375 (1953)
- ²⁴M. J. S. Dewar und Toshifumi Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 796 (1969)
- ²⁵L. Paolini, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 313 (1957)
- ²⁶K. Nishimoto und N. Mataga, *Z. physik. Chem. Frankfurt* **12**, 335 (1957)
- ²⁷R. G. Jesaitis und A. Streitwieser Jr., *Theor. chim. Acta* (Berl.) **17**, 165 (1970)
- ²⁸Freeman P. Chen und R. G. Jesaitis, *Chem. Comm.* **1533** (1970)
- ²⁹J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965)
- ³⁰J. A. Pople und G. A. Segal, *Ibid.* **43**, S 136 (1965)
- ³¹J. A. Pople und G. A. Segal, *Ibid.* **44**, 3289 (1966)
- ³²P. Birner, H.-J. Köhler und C. Weiss, in Vorbereitung
- ³³M. J. S. Dewar und P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3548 (1962)
- ³⁴M. J. S. Dewar, R. Golden und J. M. Harris, *Ibid.* **93**, 4187 (1971)
- ³⁵P. R. Wells und W. Adcock, *Aust. J. Chem.* **18**, 1365 (1965)
- ³⁶A. B. Lal, *J. Indian Chem. Soc.* **34**, 425 (1957)
- ³⁷E. J. Alford und K. Schofield, *J. Chem. Soc.* 609 (1953)
- ³⁸A. Albert und G. B. Barlin, *Ibid.* 5156 (1963)
- ³⁹J. D. Hepworth und E. Tittensor, *Ibid.* 1558 (1965)
- ⁴⁰A. Bischler und M. Lang, *Chem. Ber.* **28**, 279 (1895)
- ⁴¹K. A. Böttcher, *Ibid.* **46**, 3084 (1923)
- ⁴²S. Gabriel und G. Eschenbach, *Ibid.* **30**, 3022 (1897)
- ⁴³M. T. Bogert und F. P. Nabhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1705 (1924)
- ⁴⁴H. Rapoport und A. D. Batcho, *J. Org. Chem.* **28**, 1753 (1963)
- ⁴⁵C. Weiss, *Tetrahedron* **22**, 145 (1966)